

改进型甲醇合成催化剂 NC208 的低氢活化过程¹

杨意泉 戴深峻 陈良坦 林仁存 袁友珠

(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用 TPR、DTA 和 XRD 等谱学方法, 研究改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208 的低氢活化过程和升温还原程序. 低氢升温还原程序在甲醇厂成功应用并获得较高甲醇产量.

关键词 甲醇合成, 铜基催化剂, 活化过程, 升温还原程序

中国图书分类号 O 643.36

催化剂使用的第一步是催化剂的活化, 即升温还原. 催化剂还原的好坏, 决定催化剂活性、消耗定额及其使用寿命. 采用正确的还原方法, 严格控制还原条件, 是决定催化剂性能的关键^[1]. 铜基甲醇合成催化剂, 当还原达到一定温度, 氧化铜的还原剧烈并放出大量热量(86.01 kJ/mol), 如果不能控制还原反应的速度, 及时移走反应热, 就会使催化剂过热或烧坏; 催化剂还原太快, 使还原的催化剂晶粒增大, 造成活性表面减少; 催化剂还原过分剧烈, 集中在较短时间内出水, 使反应气体中水汽浓度太高, 会引起催化剂粉化、破碎. 为了控制铜基催化剂的还原速度, 选择一种合理的还原方案十分必要. 厦门大学研制的 NC208 型甲醇合成催化剂, 经南京催化剂厂扩试生产并推广应用, 已通过新产品鉴定, 列为正式产品在联醇厂家使用^[2]. 本文用 TPR、DTA 和 XRD 等谱学方法, 研究 NC208 型甲醇合成催化剂的升温还原过程、还原反应的热效应及还原过程的物相, 为联醇厂家制定合理的催化剂升温还原方案提供依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的处理

工业甲醇合成催化剂 C207 和改进型甲醇合成催化剂 NC208 由南京催化剂厂提供. 两种催化剂的 CuO、ZnO 和 Al₂O₃ 含量相同, 其中 NC208 催化剂比 C207 多添加少量两种金属氧化物助剂. 两种催化剂为黑色有光泽的园柱体($\approx 5\text{ mm} \times 4.8 \sim 5.5\text{ mm}$), 堆密度 1.4 ~ 1.6 kg/L, 比表面积 70 ~ 80 m²/g, 总孔容 0.17 mL/g. 催化剂经破碎至 20 ~ 40 目, 用低氢($n_{\text{H}_2}/n_{\text{N}_2} = 3/97$)还原到指定温度, 然后在 Ar 气氛中降到室温备用.

1.2 催化剂表征

TPR 表征是把氧化态催化剂(20 ~ 40 目, 50 mg) 直接用低氢($n_{\text{H}_2}/n_{\text{N}_2} = 3/97$) 还原气作载气进行程序升温还原, 载气流量 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min; DTA 表征使用 LCT 精密示

差仪, 量程 $\pm 50\ \mu\text{V}$, 升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品用量 $10\ \text{mg}$ (100 目), 以 Al_2O_3 作参比, 在低氢还原气氛中进行, 流量 $30\ \text{mL}/\text{min}$; XRD 在 Rigaku D/Max-RC X-射线衍射仪上进行, 以 $\text{Cu}\ \text{K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围 $20\sim 80^\circ$; 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$.

1.3 催化剂工业应用

江苏泰州化肥厂 ≈ 500 合成塔率先使用 NC208 催化剂, 催化剂装填量 $0.97\ \text{t}$ ($0.7\ \text{m}^3$), 床层高 $5\ 250\ \text{mm}$, 绝热层 $450\ \text{mm}$; 合成塔冷管为单管并流式; 设计空速 $1.5\times 10^4\ \text{h}^{-1}$, 甲醇生产能力 $10\ \text{t}/\text{d}$. 采用低氢升温还原方法活化 NC208 催化剂.

2 结果与讨论

图1示出两种催化剂的 TPR 谱. 图中显示, NC208 出现二个强的还原峰: 主峰为 $240\ ^\circ\text{C}$, 系对应于 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^{1+}$ 的还原过程; 肩峰为 $260\ ^\circ\text{C}$, 系对应于 $\text{Cu}^{1+}\rightarrow\text{Cu}^0$ 的还原过程^[3]. C207 的情况略有不同, 约在 $240\ ^\circ\text{C}$ 处有一主峰, 峰顶既宽又钝, 很可能包含两个相互重叠的子峰, 分别对应于 $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^{1+}$ 和 $\text{Cu}^{1+}\rightarrow\text{Cu}^0$ 的还原过程. 另外, 两种催化剂在 $174\ ^\circ\text{C}$ 处都出现弱的肩峰, 这可能是对应于少部分配位不饱和度较高、较易被还原的表面 Cu^{2+} 的还原过程. 与 C207 相比, NC208 在主峰高温侧的肩峰温度较 C207 的来得高, 表明改进型 NC208 具有较强的抑制被深度还原的性能, 欲使该催化剂表面 Cu^{1+} 位更深度还原, 需更高的温度. 从 TPR 曲线也看到, 当温度达 $100\ ^\circ\text{C}$ 已有轻度还原; $130\ ^\circ\text{C}$ 有明显的还原趋势; $160\sim 190\ ^\circ\text{C}$ 还原激烈. 前文^[4]报导了 NC208 催化剂的活性位是 “ $\text{Cu}^0\text{-Cu}^{1+}\text{-O-Zn}^{2+}$ ” 复合活性位, 调节合适的 $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ 比是提高催化剂活性的关键. 因此, NC208 型催化剂最终还原温度确定在 TPR 曲线 $240\ ^\circ\text{C}$ 处主峰上为宜, 其升温还原程序可定为: 升温期, 室温 $\rightarrow 130\ ^\circ\text{C}$; 还原初期, $130\sim 160\ ^\circ\text{C}$; 还原主期, $160\sim 190\ ^\circ\text{C}$; 还原末期, $190\sim 240\ ^\circ\text{C}$. 在工业生产中因甲醇合成塔催化剂床较高, 上下温差大, 还原主期和末期热点温度可适当增加 $20\sim 30\ ^\circ\text{C}$, 以使催化剂床上下部催化剂还原彻底.

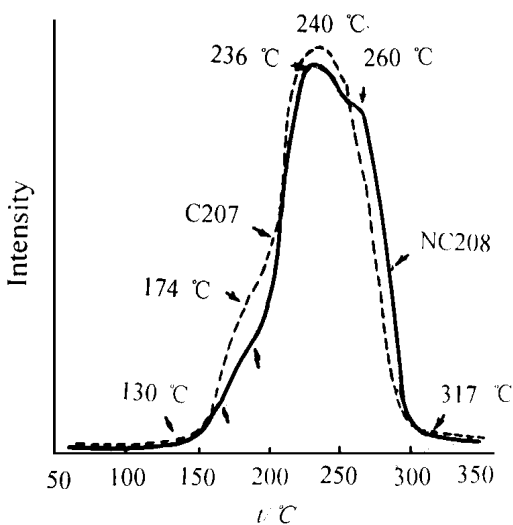


图1 催化剂的 TPR 图

.....C207 ———NC208

Fig.1 TPR Spectra of the Catalysts

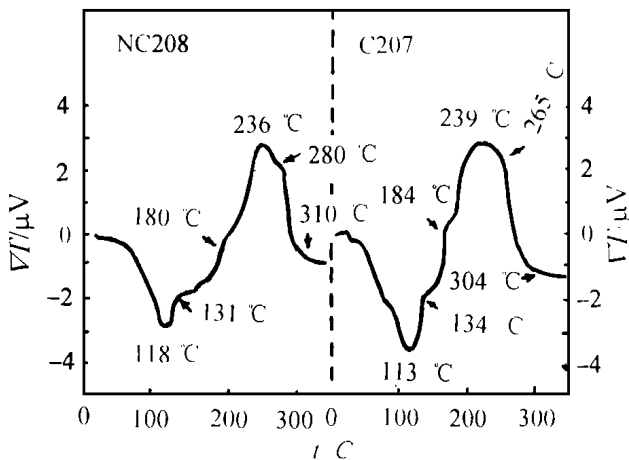


图2 催化剂的 DTA 图

Fig. 2 DTA Patterns of the Catalysts

图2示出两种催化剂在低氢还原的 DTA 谱. 图中显示, 两种催化剂从室温到118 (或110) 的 DTA 曲线为吸热过程, 尔后出现放热趋势: NC208在180 处出现放热肩峰后又急速上升, 在236 处出现放热主峰后过渡到280 处为略低的放热肩峰, 而后急速下降, 到310 处转为平坦; C207在184 处出现放热肩峰后又急速上升, 239 处出现既宽又钝的放热峰, 265 处急速下降, 304 处转为平坦. 比较这些放热峰, C207的放热峰比 NC208大, 后肩峰提前15 , 主峰和后肩峰联在一起形成既宽又钝的放热峰, 而 NC208主峰高于后肩峰. 这些结果说明, 添加金属氧化物助剂的 NC208催化剂具有提高催化剂抗深度还原能力的作用, 在相同还原条件下, 还原速度较 C207缓慢, 且较多的 Cu 物种仅被还原稳定在 Cu^{1+} 态, 被进一步还原为 Cu^0 较 C207少; 从放热曲线也看到, 催化剂进入还原阶段大量发热, 在工业还原过程必须提高循环量, 以防催化剂的还原过热, 一般采用循环量为 $3\ 000 \sim 5\ 000\ \text{h}^{-1}$.

图3为 NC208型催化剂在不同还原温度下的 XRD 谱. CuO 的 2θ 值为 35.4 和 38.8° ; Cu 的为 43.2° ; ZnO 的为 31.7 和 36.1° ; Cu_2O 的为 36.4 ^[6~6]. 从图3看到, 在不同温度下经低氢还原的 b 至 f 谱, 比氧化态 a 的谱新增 $2\theta = 43.2$ 和 36.4 两个峰, 而属 CuO 的 35.4 和 38.8 两个峰几乎消失. 新增峰 2θ 为 43.2 可被指认为 Cu ; 而 2θ 为 36.4 可被指认为溶于

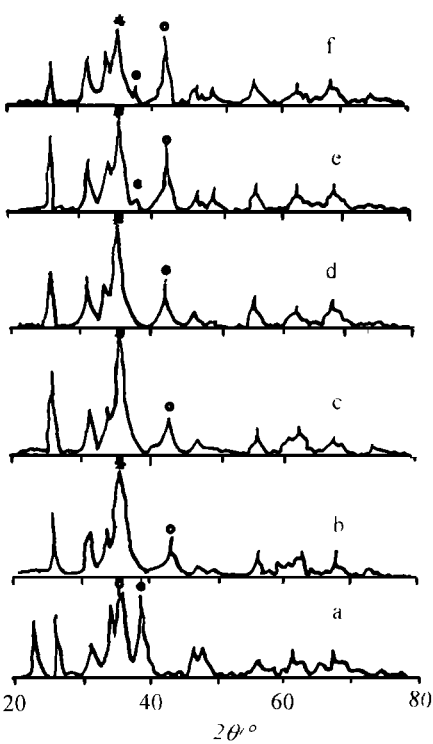


图3 NC 208催化剂的 XRD 图
 CuO $^\circ$ Cu $^\circ$ $*$ Cu_2O \times ZnO
Fig. 3 XRD Patterns of catalyst NC208 in
(a) oxide state (b to f) reduced in
diluted- H_2 at 130 , 160 , 200
, 240 and 320 respectively

表1 NC 208催化剂在不同温度下的 XRD 参数

Tab. 1 XRD data of catalyst NC208 activated at different temperatures

$t/$	$2\theta/^\circ$	I	WID	d/nm	$I_{36.4}/I_{43.2}$
0°	36.10	306	0.81	2.460	—
130	36.40	452	1.38	2.468	3.23
	43.20	140	1.05	2.092	
160	36.40	465	1.29	2.466	3.10
	43.40	150	1.44	2.089	
200	36.48	413	1.35	2.462	2.24
	43.42	184	1.05	2.082	
240	36.32	383	1.26	2.472	1.57
	43.34	244	1.14	2.086	
320	36.46	306	1.35	2.462	1.15
	43.36	266	1.14	2.085	

ZnO 的 Cu_2O 或 $\text{Cu}_2\text{O}^{[6-8]}$. 比较新增峰强度 $I_{36.4}/I_{43.2}$ (见表1) 可见, 当还原温度为 130 , 比值为 3.23, 说明催化剂已开始被还原, 随着温度的提高, I_{36}/I_{43} 比值逐渐降低, 当还原温度为 240 时, 比值为 1.57, 这时催化剂的活性最好; 比较强度 $I_{2\theta}$ 为 43 的 I 随还原温度的提高逐渐变大, 这意味着随着还原温度的提高 Cu^0 增多, 而 2θ 为 36 的 I 值先随温度的提高而增大, 达 160 为最大 (465), 尔后随着还原温度的提高而变小, 说明在 160 时大部份 Cu^{2+} 已被还原为 Cu^{1+} , 当温度为 320 时, I 值与 I_0 相同, 这时 Cu^{1+} 几乎被还原为 Cu^0 .

泰州化肥厂采用低氢还原方法对装进 ≈ 500 合成塔的 NC208 催化剂进行升温还原. 从图4的实际升温还原曲线看到, 本次还原累计出水量为 245 kg, 高于理论还原出水量约 20% (主要为物理水和结合水); 当床温达 140 通氢 (0.1% H_2) 起始还原时, 出水量仅为 28.3%, 起始还原 8 小时 (140 -162) 内形成还原出水高峰; 在入口温度达 200 并大幅度提氢 (6.2% H_2) 后又出现一出水高峰; 起始还原 26 h (219) 后, 出水量达 93%, 还原基本结束. 同塔使用不同型号催化剂的活性对比结果显示: NC208 装填催化剂 0.97 t, 使用寿命 186 d, C207 装填催化剂 1.18 t, 使用寿命 120 d; NC208 日均产量 20.44 m^3/d , C207 日均产量 16.33 m^3/d . NC208 催化剂使用寿命比 207 延长 44%, 平均日产甲醇比 C207 提高 25.2%, 由此说明上述升温还原方案是可行的.

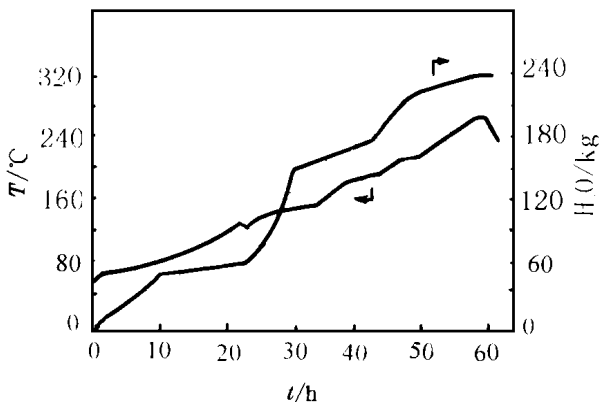


图4 NC208催化剂的升温还原曲线

Fig. 4 The heating-reduced curve of NC208 catalyst

参 考 文 献

- 1 冯元琦. 联醇生产. 北京: 北京化工出版社, 1989: 82
- 2 杨意泉, 车长针, 张鸿斌等. 改进型甲醇合成催化剂 NC208的催化特性. 应用化学, 1997, 14(3): 62
- 3 李晋鲁, 朱起明, 乾智行. 共沉淀法制备催化剂时的超声辐照效应. 7th NCC, 大连, 1994: 282
- 4 杨意泉, 林种玉, 车长针等. 改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208的活性相表征. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 103
- 5 李玉敏. 工业催化原理. 天津: 天津大学出版社, 1992: 222
- 6 Okmoto Y, Fukino K, Imanaka T et al. Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis Catalysts By X-ray Photoelectron Spectroscopy: 1. Precursor and Calcined Catalysts. J. Phys. Chem., 1983, 87: 3748
- 7 Himelfarb P B, Simmons G W, Klier K et al. Precursor of the Copper-Zinc Oxide Methanol Synthesis Catalysis, J. Catal., 1985, 93: 442
- 8 Bulko J B, Herman R G, Klier K et al. Optical Properties and Interactions of Microcrystalline Cu/ZnO Catalyst. J. Phys. Chem., 1979, 84: 3118

Activation by Diluted Hydrogen of Modified Copper-based Catalyst NC208 for Methanol Synthesis

Yang Yiquan Dai Shenjun Chen Liangtan Lin Rencun Yuan Youzhu

(Dept. of Chem., Inst. of Phy. Chem., State Key Lab. of Phy. Chem. for
Solid Surface Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract TPR, DTA and XRD were employed to study the activation by diluted hydrogen of a modified copper-based catalyst NC208 for methanol synthesis. A temperature-reduction program has been successfully used in the commercial scale of methanol production with higher yield.

Key words Methanol synthesis, Copper-based catalyst, Activation, Temperature-reduction program